

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **01018982 A**

(43)Date of publication of
application: **23. 01 . 89**

(51)Int. Cl

C04B 38/08

(21)Application number: **62175683**

(22)Date of filing: **14 . 07 . 87**

(71)Applicant: **KAWASAKI STEEL CORP**

(72)Inventor: **HASEGAWA KAZUHIRO
EBATO OSAMU**

(54)**CARBON FOAM**

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce carbon foam of high compression strength and large flexural strength, by mixing carbon hollow balls, carbon short-cut fibers and a binder, compression-molded and calcined in a non-oxidizing atmosphere.

CONSTITUTION: 5W30wt.% of short-cut carbon fibers of less than 2mm length and 30W70wt.% of phenolic resin powder, as a thermosetting resin binder, are mixed using a blade blender. Then, 20W50wt.% of carbon

hollow balls of 30W300 μ m is added to the mixture and they are mixed in a vibrating mixer to give a homogeneous mixture. The mixture is compression-molded in a mold using a hot press and calcined in a non-oxidizing atmosphere, such as N₂-atmosphere to give the subject carbon foam of high compression and flexural strength and low thermal conductivity. The foam can be used not only as an insulating material for electric furnaces but also as a heat-resistant structural material.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-18982

⑬ Int.Cl.⁴

C 04 B 38/08

識別記号

庁内整理番号

D-8618-4G

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月23日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 カーボンフォームおよびその製造方法

⑯ 特 願 昭62-175683

⑰ 出 願 昭62(1987)7月14日

⑱ 発 明 者 長 谷 川 和 広 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑲ 発 明 者 江 波 戸 修 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑳ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称

カーボンフォームおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 炭素質マトリックス中に炭素質中空球体と、炭素質短繊維とが実質的に均一に分散していることを特徴とするカーボンフォーム。

(2) 粒径30～300 μ mの炭素質中空球体を20～50wt%、2mm以下の炭素質短繊維を5～30wt%、およびバインダーとして熱硬化性樹脂を30～70wt%加えて混合した後、熱圧成形せしめ、しかる後に非酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とするカーボンフォームの製造方法。

<産業上の利用分野>

本発明は、主に電気炉用断熱材、耐熱構造断熱材として用いられるカーボンフォームおよびその製造方法に関するものである。

<従来技術とその問題点>

従来、カーボンフォームを得るためにはフェノール、ウレタン等の熱硬化性樹脂を発泡成形させ、しかる後に炭化させる方法が最も一般的である。しかしながら、このようにして得られたカーボンフォームは強度的に低いものであり、構造部材としての使用は不可能に近い。

これに代わるものとして、炭素繊維をバインダーで成形し、それを炭化しカーボンフォームとしたものが増えている。このカーボンフォームは嵩密度が小さく、熱伝導率が低いため、電気炉用断熱材として広く使用されるに

至っている。しかしこのカーボンフォームについても、引張強度は大きいものの、ふかふかの自立性のない状態で圧縮強度がほとんど零に等しく、耐熱構造部材としては用いられないなどの問題がある。

<発明の目的>

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消し、自立性および圧縮強度がないために電気炉用断熱材としての用途に限られていた炭素質繊維を用いたカーボンフォームを改良し、炭素質中空球体、炭素質短繊維およびバインダーを加えて混合後熱圧成形し、非酸化性雰囲気中で焼成することにより、自立性、圧縮強度の大巾に増大した、しかも炭素質繊維を均一に分散させることによりフォーム材の曲げ強度を大きくすることができ、電気炉用断熱材ばかりでなく耐熱構造材などに使用することのできるカーボンフォームおよびその製造方法を提供することにある。

することを特徴とするカーボンフォームの製造方法が提供される。

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明において用いられる炭素質中空球体は $30 \sim 3000 \mu\text{m}$ の粒径範囲のものが好ましい。この理由は、粒径が $30 \mu\text{m}$ 未満の炭素質中空球体は、その製造が難しく結果的に高コストになること、またそれを用いて製造されるカーボンフォームは緻密であり、断熱性能の低下は否めないからである。また、粒径 $3000 \mu\text{m}$ を超えると、得られるカーボンフォームの強度が著しく低下するからである。

さらに粒子径が大きくなると炭素質中空球体の強度は弱くなり、他方バインダーおよび炭素質短繊維との均一な混合も困難となるからである。

本発明に用いられる炭素質短繊維の繊維長は 2 mm 以下のものを用いるのが好ましく、その中でも 1 mm 以下のものが特に好ましい。この理由はカーボンフォームを得るために、炭素

<発明の構成>

本発明者らは、従来の炭素質繊維を用いたカーボンフォームの圧縮強度の向上について鋭意研究した結果、発泡剤を用いず炭素質中空球体を加えることにより、カーボンフォームの自立性、圧縮強度を増大せしめた、しかも炭素質短繊維を均一に分散させることにより、フォーム材の曲げ強度の大きなカーボンフォームを得ることができることを知り本発明に至ったものである。

本発明の第1の態様によれば、炭素質マトリックス中に炭素質中空球体と、炭素質短繊維とが実質的に均一に分散していることを特徴とするカーボンフォームが提供される。

本発明の第2の態様によれば、粒径 $30 \sim 3000 \mu\text{m}$ の炭素質中空球体を $20 \sim 50 \text{ wt}\%$ 、 2 mm 以下の炭素質短繊維を $5 \sim 30 \text{ wt}\%$ 、およびバインダーとして熱硬化性樹脂を $30 \sim 70 \text{ wt}\%$ 加えて混合した後、熱圧成形せしめ、しかる後に非酸化性雰囲気中で焼成

質短繊維をバインダーである熱硬化性樹脂と均一に混合し、その後、炭素質中空球体の混合、成形、炭化という工程を経なければならないが、繊維長が 2 mm 超であると熱硬化性樹脂との混合が行ない難く、しばしば繊維が球状にからまるという現象が起こるからである。

本発明のカーボンフォームは前記炭素質中空球体との炭素質短繊維とを後述するバインダーである熱硬化性樹脂中に実質的に均一に分散させた後に熱圧成形し焼成したものであって、バインダーの焼成による炭素質マトリックス中に前記炭素質中空球体と炭素質短繊維とが実質的に分散しており、発泡剤等を用いず、炭素質中空球体を用いているので、カーボンフォームに自立性を持たせることができ、かつ圧縮強度を高めることができる。

以下に本発明のカーボンフォームの製造方法について述べる。

本発明に用いられるバインダーとしては焼成後炭素質マトリックスとなるものであり、熱硬

化性樹脂であればよいが例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル、ユリア樹脂、メラミン樹脂等があげられるが、炭化歩止り、経済性の面からフェノール樹脂が好ましい。また、その形態については取り扱い易さ、炭素質短繊維との混合のしやすさなどを考えると100 μ m以下の粉末樹脂が好ましい。

混合においては、まず炭素質短繊維とバインダーである熱硬化性樹脂を羽根ブレンダーなどの混合機で均一に混合する。ここで混合時間をあまり長くすると炭素質短繊維が球状にからまるため、5分以内におさえるのが好ましい。

このようにして得た炭素質短繊維および熱硬化性樹脂の混合品に炭素質中空球体を均一に混合させる。炭素質中空球体はせん断応力に対して弱いので、振とう式混合機などのせん断力に低い混合機を用いる必要がある。

炭素質中空球体、炭素質短繊維およびバイン

ダーの混合は炭素質中空球体が20～50wt%、炭素質短繊維が5～30wt%、バインダーとして用いる熱硬化性樹脂が30～70wt%の範囲で行なうのが好ましい。さらに好ましくは、炭素質中空球体を25～35wt%、炭素質短繊維を10～20wt%、熱硬化性樹脂を50～60%の範囲に選択するのがよい。

この理由は、炭素質中空球体を20wt%未満混合するのでは、カーボンフォームの自立性および圧縮強度が不足してしまい、また50wt%超添加すると成形体の曲げ強度が著しく低下するからである。

炭素質短繊維については5wt%未満では強度補強効果が十分でなく、また30wt%超えて増しても製造工程において短繊維同志がからまりやすく、均一な成形体が得にくく、従って強度の向上も押えられるからである。

バインダーとしての熱硬化性樹脂は骨材である炭素質中空球体および炭素質短繊維の量に

<実施例>

以下に本発明を実施例につき具体的に説明する。

(実施例1)

繊維長平均0.4mm(長さ範囲0.1～0.6mm)の炭素質短繊維150g、粒子径50 μ m以下の粉末フェノール樹脂200gを羽根ブレンダーで3分間混合した。この混合物に、平均粒径200 μ mの炭素質中空球体150gを加え、振とう式混合機で20分間混合し、均一な混合物を得た。該混合物を150×150×60mmの真ちゅう製金型に入れ、190℃で30分間、35Kg/cm²の圧力で熱圧成形し、樹脂成形体を得た。該樹脂成形体をN₂ガス流通下5℃/minの昇温速度で1000℃まで昇温し、カーボンフォームを得た。得られたカーボンフォームの物性を第1表に示した。

よって左右されるが、上記条件下において、30wt%未満ではバインダー不足によって非常に強度の低いものとなり、また70wt%超の過剰量では樹脂の炭化物の影響が大となりマイクロクラックの多発により均一なフォームが得られないからである。

均一に混合された炭素質中空体、炭素質短繊維および熱硬化性樹脂の混合粉末は、ホットプレス等で熱圧成形する。成形圧力は炭素質中空球体が破壊されない程度の圧力であればよい。成形温度は、用いる熱硬化性樹脂によって異なるが、一般的には140～240℃の範囲であれば十分である。

上記のようにして得られた成形品は、非酸化性雰囲気下900℃以上の温度で熱処理し、焼成することによりカーボンフォームとすることができる。

(実施例2)

繊維長平均0.4mm(長さ範囲0.1~0.6mm)の炭素質短繊維150g、粒子径50 μ m以下の粉末フェノール樹脂200g、平均粒径30 μ mの炭素質中空球体150gを用い、実施例1と同じ方法でカーボンフォームを得た。得られたカーボンフォームの物性を第1表に示した。

(比較例1)

繊維長平均0.4mmの炭素質短繊維150g、粒子径50 μ m以下の粉末フェノール樹脂100g、さらに空隙形成剤として粒子径100 μ mのPVA粉末300gを入れ、75Kg/cm²で30分間、150℃の温度で熱圧硬化させ、得られた成形体を5℃/minの昇温速度で1000℃まで加熱しカーボンフォームを得た。得られたカーボンフォームは骨材としての炭素質中空球体を有していないので、炭化時の収縮が大きくなる一方、表面へのガス逃げによるマイクロクラックが発生した。得られた

カーボンフォームの物性を第1表に示した。

なお、ここで用いた炭素質中空球体の圧縮強度は10Kg/cm²であり、炭素質短繊維の引張強度は5900Kg/cm²のものであった。

第1表

	嵩密度 (g/cm ³)	曲げ強度 (Kg/cm ²)	圧縮強度 (Kg/cm ²)	熱伝導率(*) (Kcal/m ² ·hr·℃)
実施例1	0.39	96	143	0.170
実施例2	0.42	121	164	0.176
比較例1	0.51	68	—(**)	0.178

注：(*) 30℃での測定結果

(**) 測定不可(5Kg/cm²以下)

第1表の結果から明らかなように、本発明の実施例1および実施例2はいずれも、比較例1に比べて嵩密度が小さく、熱伝導率はほぼ同程度であるが、曲げ強度が高いばかりか、極めて高い圧縮強度を示していることがわかる。

<発明の効果>

以上、詳述したように本発明によれば、炭素質中空球体、炭素質短繊維およびバインダーとして熱硬化性樹脂との混合粉末を熱圧成形後、非酸化性雰囲気中で焼成することにより従来法では得ることのできなかった高強度、特に高圧縮強度かつ低熱伝導性カーボンフォームを製造することができる。このカーボンフォームは電気炉用の断熱材のみばかりでなく、耐熱構造材としても用いることができるものである。